

(19)



(11)

EP 3 031 815 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.02.2019 Patentblatt 2019/08

(51) Int Cl.:
C07F 9/6574 (2006.01) **C07B 41/06** (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01) **C07F 9/145** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15185810.7**

(22) Anmeldetag: **04.12.2014**

(54) **TERPHENYL-2-OXY-PHOSPHITE ALS LIGANDEN IN HYDROFORMYLIERUNGS-KATALYSATOREN**

TERPHENYL-2-OXY-PHOSPHITES AS LIGANDS IN HYDROFORMYLATION CATALYSTS

TERPHENYL-2-OXY-PHOSPHITES EN TANT QUE LIGANDS DANS CATALYSATEURS DE LA HYDROFORMYLATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.2016 Patentblatt 2016/24

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
14196185.4 / 3 029 047

(73) Patentinhaber: **Evonik Degussa GmbH**
45128 Essen (DE)

(72) Erfinder:

- **Dyballa, Katrin Marie**
45657 Recklinghausen (DE)
- **Franke, Robert**
45772 Marl (DE)

- **Fridag, Dirk**
45721 Haltern am See (DE)
- **Hess, Dieter**
45770 Marl (DE)
- **Geilen, Frank**
45721 Haltern am See (DE)
- **Börner, Armin**
18059 Rostock (DE)
- **Selent, Detlef**
18059 Rostock (DE)
- **Uhlemann, Marcus**
65835 Liederbach am Taunus (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-85/03702

- **HUGO TRICAS ET AL: "Bulky monophosphate ligands for ethene hydroformylation", JOURNAL OF CATALYSIS, Bd. 298, 10. Januar 2013 (2013-01-10), Seiten 198-205, XP055185769, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/j.jcat.2012.11.031**

EP 3 031 815 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Monophosphite, die ein Diphenylphenol aufweisen. Des Weiteren deren Verwendung als Liganden in der Hydroformylierung.

5 **[0002]** Die Reaktionen zwischen Olefinverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden ist als Hydroformylierung bzw. Oxierung bekannt. Als Katalysatoren in diesen Reaktionen werden häufig Verbindungen der Übergangsmetalle der VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente verwendet. Bekannte Liganden sind beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine, Phosphite und Phosponite mit jeweils dreiwertigen Phosphor PIII. Eine gute Übersicht über den Stand der Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996 bzw. R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.

10 **[0003]** Jede katalytisch aktive Zusammensetzung hat ihre spezifischen Vorzüge. Je nach Einsatzstoff und Zielprodukt kommen daher unterschiedliche katalytisch aktive Zusammensetzungen zum Einsatz.

15 **[0004]** In EP 0 155 508 B1 werden unterschiedliche Monophosphite aufgezeigt. Die abgebildeten Monophosphite weisen alle eine symmetrische Biphenyleinheit auf, d.h. die beiden Phenylringe lassen sich durch eine zwischen ihnen liegende Spiegelebene aufeinander abbilden. Die einzige Ausnahme stellt die Verbindung 16 in Tabelle 6 (Seite 58) dar. Dieser Ligand wurde nur zu Vergleichsversuchen verwendet, und weist mit einem Wert von 0,22 eine niedrige Umsatzrate auf.

20 **[0005]** In WO 85/03702 werden Übergangsmetall-Komplexe beschrieben, welche Diorganophosphite als Liganden aufweisen. Die Komplexe können als Katalysatoren für Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt werden.

[0006] In HUGO TRICAS ET AL, "Bulky monophosphite ligands for ethene hydroformylation", JOURNAL OF CATALYSIS, (20130110), Bd. 298, Seiten 198 - 205, werden Monophosphit-Liganden beschrieben. Diesen werden in einem Rhodium-Komplex als Liganden zur Katalyse für die Hydroformylierung von Ethen eingesetzt.

25 **[0007]** Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Monophosphite bereitzustellen, welche gegenüber den bekannten Monophosphiten vorteilhafte Eigenschaften in der Hydroformylierung aufweisen. Insbesondere bestand die Aufgabe darin, neue Liganden bereitzustellen, deren Einsatz gegenüber strukturverwandten Monophosphiten, welche ebenfalls eine Biphenoleinheiten aufweisen, zu einer verbesserten Ausbeute führen. Die verbesserte Ausbeute sollte bei zumindest einem Olefin realisiert werden.

30 **[0008]** Die Aufgabe wird gelöst durch eine Verbindung nach Anspruch 1.

[0009] Verbindung, welche die allgemeine Struktur II aufweist:

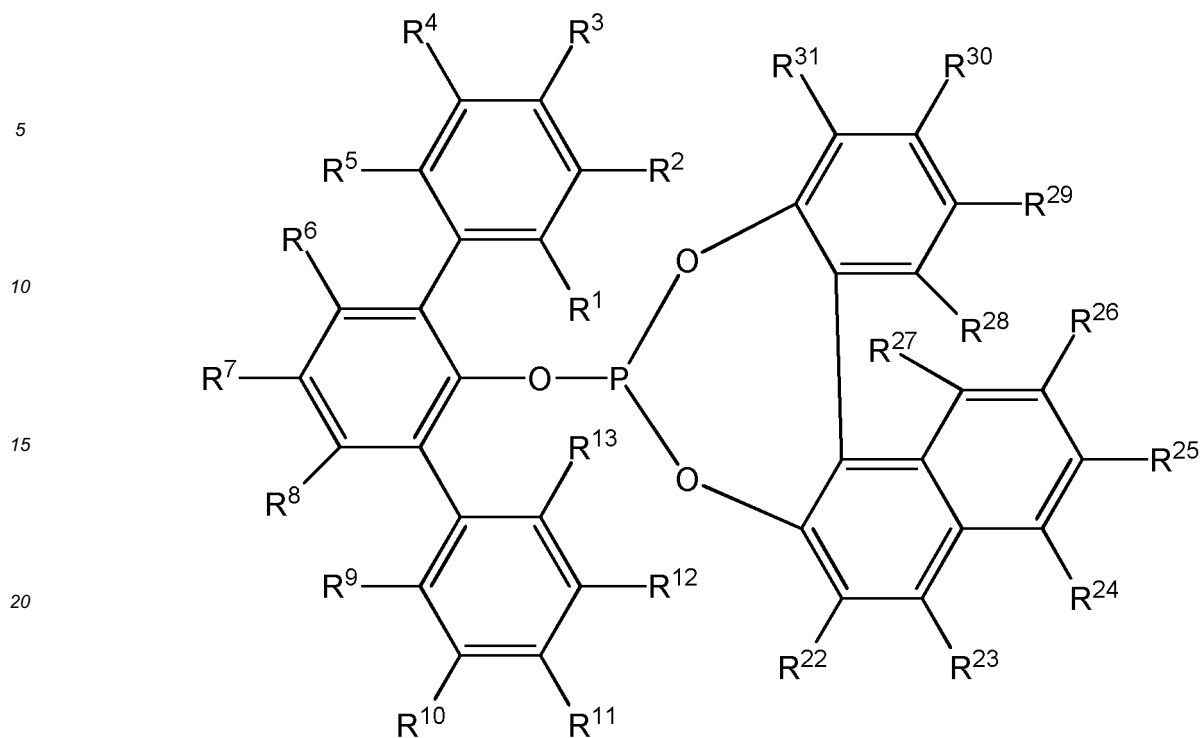
35

40

45

50

55



(II)

30 wobei

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13 ausgewählt sind aus:

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl, Halogen, COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂;

R22, R23, R24, R25, R26, R27, R28, R29, R30, R31 ausgewählt sind aus:

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl, Halogen, COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂;

wobei die genannten Alkyl- und Arylgruppen wie folgt substituiert sein können:

substituierte -(C₁-C₁₂)-Alkylgruppen und substituierte -(C₁-C₁₂)-Alkoxygruppen können in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge, einen oder mehrere Substituenten aufweisen; die Substituenten sind unabhängig voneinander ausgewählt unter -(C₃-C₁₂)-Cycloalkyl, -(C₃-C₁₂)-Heterocycloalkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, Fluor, Chlor, Cyano, Formyl, Acyl oder Alkoxyacetyl;

substituierte -(C₆-C₂₀)-Arylgruppen und -(C₆-C₂₀)-Aryl-(C₆-C₂₀)-Arylgruppen können, in Abhängigkeit von der Ringgröße, einen oder mehrere Substituenten aufweisen; diese Substituenten sind unabhängig voneinander ausgewählt unter -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -Halogen, -COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl-CON[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H; -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂.

(C₁-C₁₂)-Alkyl und O-(C₁-C₁₂)-Alkyl können jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste substituiert sein, die ausgewählt sind unter (C₃-C₁₂)-Cycloalkyl, (C₃-C₁₂)-Heterocycloalkyl, (C₆-C₂₀)-Aryl, Fluor, Chlor, Cyano, Formyl, Acyl oder Alkoxyacetyl.

(C₆-C₂₀)-Aryl und -(C₆-C₂₀)-Aryl-(C₆-C₂₀)-Aryl- können jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste substituiert sein, die ausgewählt sind unter -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -Halogen (wie Cl, F, Br, I), -COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl-CON[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H; -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂.

[0010] Im Rahmen der Erfindung umfasst der Ausdruck $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um unsubstituierte geradkettige oder verzweigte $-(C_1-C_8)$ -Alkyl- und ganz bevorzugt $-(C_1-C_6)$ -Alkylgruppen. Beispiele für $-(C_1-C_{12})$ -Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl-, 3-Methylbutyl-, 1,2-Dimethylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Ethylpropyl-, n-Hexyl-, 2-Hexyl-, 2-Methylpentyl-, 3-Methylpentyl-, 4-Methylpentyl-, 1,1-Dimethylbutyl-, 1,2-Dimethylbutyl-, 2,2-Dimethylbutyl-, 1,3-Dimethylbutyl-, 2,3-Dimethylbutyl-, 3,3-Dimethylbutyl-, 1,1,2-Trimethylpropyl-, 1,2,2-Trimethylpropyl-, 1-Ethylbutyl-, 1-Ethyl-2-methylpropyl-, n-Heptyl-, 2-Heptyl-, 3-Heptyl-, 2-Ethylpentyl-, 1-Propylbutyl-, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, 2-Propylheptyl-, Nonyl-, Decyl.

[0011] Die Erläuterungen zum Ausdruck $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl gelten auch für die Alkylgruppen in $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, also in $-(C_1-C_{12})$ -Alkoxy. Vorzugsweise handelt es sich dabei um unsubstituierte geradkettige oder verzweigte $-(C_1-C_6)$ -Alkoxygruppen.

[0012] Substituierte $-(C_1-C_{12})$ -Alkylgruppen und substituierte $-(C_1-C_{12})$ -Alkoxygruppen können in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge, einen oder mehrere Substituenten aufweisen. Die Substituenten sind vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt unter $-(C_3-C_{12})$ -Cycloalkyl, $-(C_3-C_{12})$ -Heterocycloalkyl, $-(C_6-C_{20})$ -Aryl, Fluor, Chlor, Cyano, Formyl, Acyl oder Alkoxycarbonyl.

[0013] Der Ausdruck $-(C_3-C_{12})$ -Cycloalkyl umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung mono-, bi- oder tricyclische Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 12, insbesondere 5 bis 12 Kohlenstoffatomen. Dazu zählen Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, Cyclooctyl-, Cyclododecyl-, Cyclopentadecyl-, Norbornyl- oder Adamantyl. Ein Beispiel für ein substituiertes Cycloalkyl wäre Menthyl.

[0014] Der Ausdruck $-(C_3-C_{12})$ -Heterocycloalkylgruppen umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung nichtaromatische, gesättigte oder teilweise ungesättigte cycloaliphatische Gruppen mit 3 bis 12, insbesondere 5 bis 12, Kohlenstoffatomen. Die $-(C_3-C_{12})$ -Heterocycloalkylgruppen weisen vorzugsweise 3 bis 8, besonders bevorzugt 5 oder 6, Ringatome auf. In den Heterocycloalkylgruppen sind im Unterschied zu den Cycloalkylgruppen 1, 2, 3 oder 4 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome oder heteroatomhaltige Gruppen ersetzt. Die Heteroatome oder die heteroatomhaltige Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt unter -O-, -S-, -N-, $-N(=O)-$, $-C(=O)-$ oder $-S(=O)-$. Beispiele für $-(C_3-C_{12})$ -Heterocycloalkylgruppen Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuryl, Tetrahydropyranyl und Dioxanyl.

[0015] Der Ausdruck $-(C_6-C_{20})$ -Aryl und $-(C_6-C_{20})$ -Aryl- $-(C_6-C_{20})$ -Aryl- umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung mono- oder polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffreste. Diese weisen 6 bis 20 Ringatome, besonders bevorzugt 6 bis 14 Ringatome, insbesondere 6 bis 10 Ringatome, auf.

[0016] Aryl steht vorzugsweise für $-(C_6-C_{10})$ -Aryl und $-(C_6-C_{10})$ -Aryl- $-(C_6-C_{10})$ -Aryl-. Aryl steht insbesondere für Phenyl, Naphthyl, Indenyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl, Chrysenyl, Pyrenyl, Coronenyl. Insbesondere steht Aryl für Phenyl, Naphthyl und Anthracenyl.

[0017] Substituierte $-(C_6-C_{20})$ -Arylgruppen und $-(C_6-C_{20})$ -Aryl- $-(C_6-C_{20})$ -Arylgruppen können, in Abhängigkeit von der Ringgröße, einen oder mehrere (z.B. 1, 2, 3, 4 oder 5) Substituenten aufweisen. Diese Substituenten sind vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt unter -H-, $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_6-C_{20})$ -Aryl, $-(C_6-C_{20})$ -Aryl, -Halogen (wie Cl, F, Br, I), $-COO-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-CONH-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-(C_6-C_{20})$ -Aryl- $CON[(C_1-C_{12})$ -Alkyl]₂, $-CO-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-CO-(C_6-C_{20})$ -Aryl, $-COOH$, $-OH$, $-SO_3H$; $-SO_3Na$, $-NO_2$, $-CN$, $-NH_2$, $-N[(C_1-C_{12})$ -Alkyl]₂. Substituierte $-(C_6-C_{20})$ -Arylgruppen und $-(C_6-C_{20})$ -Aryl- $-(C_6-C_{20})$ -Arylgruppen sind vorzugsweise substituierte $-(C_6-C_{10})$ -Arylgruppen und $-(C_6-C_{10})$ -Aryl- $-(C_6-C_{10})$ -Arylgruppen, insbesondere substituiertes Phenyl oder substituiertes Naphthyl oder substituiertes Anthracenyl. Substituierte $-(C_6-C_{20})$ -Arylgruppen tragen vorzugsweise eine oder mehrere z.B. 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter $-(C_1-C_{12})$ -Alkylgruppen, $-(C_1-C_{12})$ -Alkoxygruppen.

[0018] In einer Ausführungsform sind R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} ausgewählt aus: -H-, $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_6-C_{20})$ -Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl.

[0019] In einer Ausführungsform sind R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} ausgewählt aus: -H-, $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_6-C_{20})$ -Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl.

[0020] In einer Ausführungsform sind R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} ausgewählt aus: -H-, $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_6-C_{20})$ -Aryl.

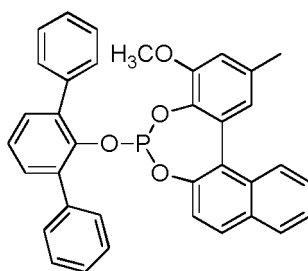
[0021] In einer Ausführungsform sind R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} ausgewählt aus: -H-, $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_6-C_{20})$ -Aryl.

[0022] In einer Ausführungsform sind R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} ausgewählt aus: -H-, $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl.

[0023] In einer Ausführungsform sind R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} ausgewählt aus: -H-, $-(C_1-C_{12})$ -Alkyl, $-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl.

[0024] In einer Ausführungsform weist die Verbindung eine der beiden folgenden Strukturen **(4)** oder **(10)** auf:

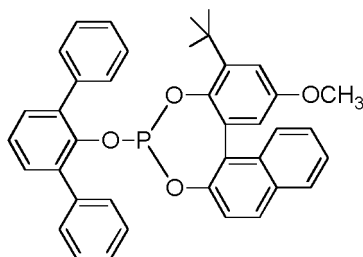
5



(4)

10

15



(10)

20

[0025] Neben den Verbindungen wird auch ein Komplex beansprucht, welcher diese Verbindungen umfasst.

[0026] Komplex umfassend:

25

- eine zuvor beschriebene Verbindung,
- ein Metallatom ausgewählt aus: Rh, Ru, Co, Ir.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Metall Rh.

30

[0028] Siehe hierzu R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803; S. 5688 Schema 12 "General Method for the Preparation of a P-Modified Rh precatalyst" und darin zitierte Literaturstellen sowie P. W. N. M. van Leeuwen, in Rhodium Catalyzed Hydroformylation, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Hrsg.), Kluwer, Dordrecht, 2000 unter anderem S. 48 ff, S.233 ff. und darin zitierte Literaturstellen sowie K.D. Wiese und D. Obst in Top. Organomet. Chem. 2006, 18, 1-13; Springer Verlag Berlin Heidelberg 2006 S. 6 ff sowie darin zitierte Literaturstellen.

35

[0029] Des Weiteren wird die Verwendung der Verbindung als Ligand in einem Ligand-Metall-Komplex zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion beansprucht.

[0030] Verwendung einer zuvor beschriebenen Verbindung in einem Ligand-Metall-Komplex zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion.

[0031] Das Verfahren bei dem die Verbindung als Ligand in einem Ligand-Metall-Komplex zur Umsetzung eines Olefins zu einem Aldehyd eingesetzt wird, wird ebenfalls beansprucht.

40

[0032] Verfahren umfassend die Verfahrensschritte:

45

- a) Vorlegen eines Olefins,
- b) Zugabe eines zuvor beschriebenen Komplexes, oder einer zuvor beschriebenen Verbindung und einer Substanz, welche ein Metallatom ausgewählt aus: Rh, Ru, Co, Ir aufweist,
- c) Zuführen von H₂ und CO,
- d) Erwärmen des Reaktionsgemisches, wobei das Olefin zu einem Aldehyd umgesetzt wird.

50

[0033] Hierbei können die Verfahrensschritte a) bis d) in beliebiger Reihenfolge erfolgen.

[0034] In einer bevorzugten Variante des Verfahrens ist das Metallatom Rh.

[0035] Es kann hierbei auch ein Überschuss an Liganden verwendet werden und nicht zwangsläufig jeder Ligand liegt gebunden in Form eines Ligand-Metall-Komplexes vor, sondern ist als freier Ligand im Reaktionsgemisch enthalten.

[0036] Die Reaktion wird bei üblichen Bedingungen durchgeführt.

55

[0037] Bevorzugt sind eine Temperatur von 80 °C bis 200 °C und ein Druck von 1 bar bis 300 bar. Besonders bevorzugt sind eine Temperatur von 100 °C bis 160 °C und ein Druck von 15 bar bis 250 bar.

[0038] Die Edukte für die Hydroformylierung gemäß dem Verfahren der Erfindung sind Olefine oder Gemische von Olefinen, insbesondere Monoolefine mit 2 bis 24, bevorzugt 3 bis 16, besonders bevorzugt 3 bis 12 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständigen C-C-Doppelbindungen, wie z.B. 1-Propen, 1- oder 2-Penten, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-

2-buten, 3-Methyl-1-buten, 1-, 2- oder 3-,Hexen, das bei der Dimerisierung von Propen anfallende C₆-Olefingemisch (Dipropen), Heptene, 2- oder 3-Methyl-1-hexene, Octene, 2-Methylheptene, 3-Methylheptene, 5-Methyl-2-hepten, 6-Methyl-2-hepten, 2-Ethyl-1-hexen, das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende C₈-Olefingemisch (Dibuten), Nonene, 2- oder 3-Methyloctene, das bei der Trimerisierung von Propen anfallende C₉-Olefingemisch (Tripropen), Decene, 2-Ethyl-1-octen, Dodecene, das bei der Tetramerisierung oder der Trimerisierung von Butenen anfallende C₁₂-Olefingemisch (Tetrapropen oder Tributeren), Tetradecene, Hexadecene, das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende C₁₆-Olefingemisch (Tetrabutan) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher Anzahl von Kohlenstoffatomen (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefingemische.

[0039] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

[0040] Alle nachfolgenden Präparationen wurden mit Standard-Schlenk-Technik unter Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (Autor), Christina Chai (Autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6. Auflage, Oxford 2009). Phosphortrichlorid (Aldrich) wurde vor dem Einsatz unter Argon destilliert. Alle präparativen Arbeiten erfolgten in ausgeheizten Gefäßen. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Chemische Verschiebungen (δ) werden in ppm angegeben. Die Referenzierung der ³¹P-NMR-Signale erfolgte gemäß: $SR_{31P} = SR_{1H} * (BF_{31P} / BF_{1H}) = SR_{1H} * 0,4048$. (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, and Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman and Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84).

Die Aufnahme von Kernresonanzspektren erfolgte an Bruker Avance 300 bzw. Bruker Avance 400, die gaschromatografische Analyse an Agilent GC 7890A, die Elementaranalyse an Leco TruSpec CHNS und Varian ICP-OES 715, und die ESI-TOF Massenspektrometrie an Thermo Electron Finnigan MAT 95-XP und Agilent 6890 N/5973 Geräten.

Synthese

Biphenole

[0041] Die Synthese der Biphenole erfolgt analog zu DE102013203865 und DE102013203867.

2,6-Diphenylphenoxydichlorphosphin

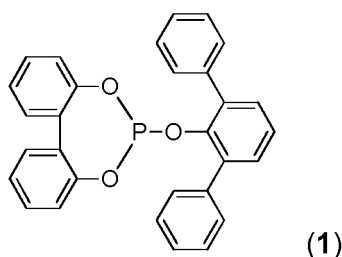
(Vorstufe)

[0042] Chlorophosphite lassen sich durch Zusatz von Phosphortrichlorid in Gegenwart einer Base herstellen. Die Synthese des 2,6-Diphenylphenoxydichlorphosphin erfolgte gemäß "Phosphorous(III) Ligands in Homogeneous Catalysis - Design and Synthesis" von Paul C.J. Kamer und Piet W.N.M. van Leeuwen; John Wiley and Sons, 2012; unter anderem S. 94 ff. und darin zitierte Literaturstellen.

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphin.

(Vergleichsverbindung)

[0043]



[0044] Eine Lösung von 2,6-Diphenylphenol (0,491 g; 1,99 mmol) in Toluol (9 ml) wurde mit Triethylamin (1,851 g; 18,293 mmol) versetzt und die erhaltene Mischung tropfenweise bei 0°C zu einer Lösung von 6-Chlorodiben-

EP 3 031 815 B1

zo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin (0,500 g; 1,99 mmol) in Toluol (9 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingengt und der erhaltene Rückstand aus heißem Toluol (3 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 0,536 g (1,164 mmol; 58 %). Elementaranalyse (berechnet für C₃₀H₂₁O₃P = 460,44 g/ mol) C 78,30 (78,25); H 4,72 (4,60) %.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂): 146,0 ppm.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 6,12 (m, 2 H); 7,21 (m, 4 H); 7,35-7,40 (m, 3 H); 7,43-7,46 (m, 2 H); 7,52-7,57 (m, 6 H); 7,59-7,64 (m, 4 H) ppm.

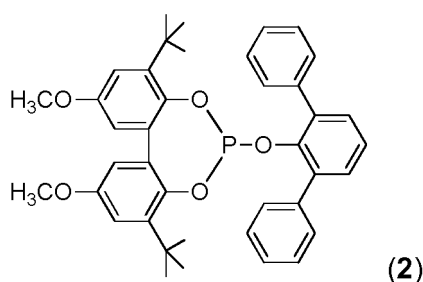
¹³C-NMR (CD₂Cl₂): 122,5; 125,2; 125,5; 127,9; 128,9; 129,5; 129,8; 131,1; 131,2; 136,4; 136,5; 138,9; 146,5 (d, J_{CP}= 8,5 Hz); 149,0 (d, J_{CP}= 4,7 Hz) ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 461,13018 (M+H)⁺.

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-4,8-di-*tert*-butyl-2,10-dimethoxydibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin.

(Vergleichsverbindung)

[0045]



[0046] Eine Lösung von 2,6-Diphenylphenol (0,411 g; 1,65 mmol) in Toluol (8 ml) wurde mit Triethylamin (1,529 g; 15,11 mmol) versetzt und die erhaltene Mischung tropfenweise bei 0 °C zu einer Lösung von 4,8-Di-*tert*-butyl-6-chloro-2,10-dimethoxydibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin (0,697 g; 1,65 mmol) in Toluol (6 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur und für 5 h bei 70 °C gerührt. Dann wurde die Mischung filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde aus Hexan (4 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 0,417 g (0,659 mmol; 40 %).

Elementaranalyse (berechnet für C₄₀H₄₁O₅P = 632,70 g/ mol) C 75,95 (75,93); H 6,52 (6,53); P 5,01 (5,00) %.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂): 140,9 ppm.

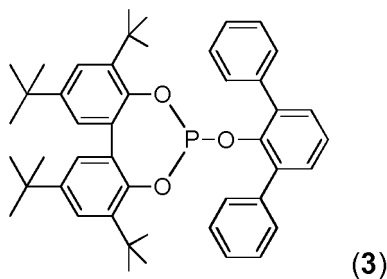
¹H-NMR (CD₂Cl₂): 1,37 (s, 18 H); 3,84 (s, 6 H); 6,51 (d, ⁵J_{HH}= 3,1 Hz, 2 H, H_{arom}); 6,89-7,95 (m, br, 15 H, H_{arom}) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂): 31,1; 35,5; 55,9; 113,0; 114,5; 125,2; 126,5-131,0 (broad, overlapping signals); 133,8 (d, J_{CP}= 4,0 Hz); 141,5 (d, J_{CP}= 6,3 Hz); 142,6; 144,8; 156,1 ppm. ESI-TOF/HRMS: m/e 633,27654 (M+H)⁺.

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyldibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin.

(Vergleichsverbindung)

[0047]



[0048] Eine Lösung von 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (0,616 g; 1,50 mmol) in Toluol (13 ml) wurde mit Triethylamin (1,390 g; 13,74 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von (2,6-Diphenylphenoxy)dichlorophosphin (0,521 g; 1,50 mmol) in Toluol (3 ml) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmi-

schung wurde über Nacht gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt, der erhaltene Rückstand in Dichlormethan (3 ml) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und der erhaltene Feststoff bei 50°C / 0,1 mbar getrocknet. Ausbeute: 0,955 g (1,394 mmol; 93 %).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{46}H_{53}O_3P$ = 684,90 g/ mol) C 80,60 (80,67); H 7,71 (7,80); P 4,36 (4,52) %.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 138,7 ppm.

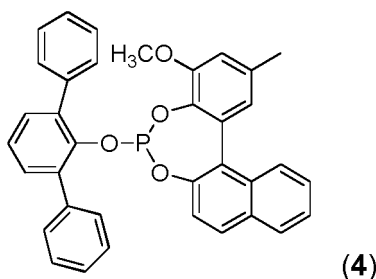
1H -NMR (CD_2Cl_2): 1,29-1,46 (m, br, 36 H, $C(CH_3)_3$); 6,76-7,13 (m, br, 4 H, H_{arom}); 7,30-7,34 (m, 1 H, H_{arom}); 7,34-7,40 (m, 2 H, H_{arom}); 7,40-7,87 (m, br, 10 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 31,3; 31,3; 31,7; 34,9; 35,6; 124,6; 125,2; 125,7; 126,7; 128,6; 129,4; 133,0; 137,7; 138,4; 140,5; 143,5; 144,9; 145,5; 146,9; 150,2; zusätzliche breite Signale zwischen 127 und 131 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 685,38089 (M+H)⁺.

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-4-methoxy-2-methylbenzo[d]naphtho[1,2-f][1,3,2]dioxaphosphepin.

[0049]



[0050] Eine Lösung von 1-(2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylphenyl)naphthalin-2-ol (0,468 g; 1,670 mmol) in Toluol (12 ml) wurde mit Triethylamin (1,548 g; 15,296 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 2,6-Diphenylphenoxydichlorphosphin (0,580 g; 1,670 mmol) in Toluol (3 ml) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur und für 2 h bei 70 °C gerührt. Die Mischung wurde über Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wurde bei 50°C / 0,1 mbar getrocknet und durch Säulenchromatografie gereinigt (Hexan/Dichlormethan, 1:2, R_f = 0,5). Ausbeute: 0,760 g (1,370 mmol; 97 %).

[0051] Elementaranalyse (berechnet für $C_{36}H_{27}O_4P$ = 554,58 g/ mol) C 78,04 (77,97); H 4,94 (4,91); P 5,53 (5,58) %.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 145,5; 149,4 ppm.

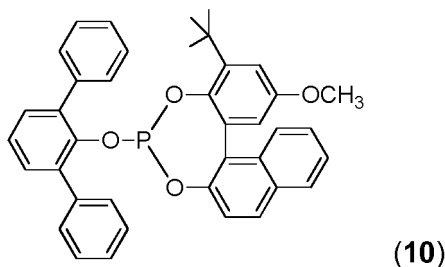
1H -NMR (CD_2Cl_2): 2,39-2,54 (2s, 3 H); 3,77-3,95 (2s, 3 H); 6,16 (m, 1 H, H_{arom}); 6,79 (m, 1 H, H_{arom}); 6,91-6,94 (m, 1 H, H_{arom}); 7,29-7,40 (m, 2 H, H_{arom}); 7,40-7,46 (m, 7 H, H_{arom}); 7,50-7,55 (m, 2 H, H_{arom}); 7,55-7,65 (m, 5 H, H_{arom}); 7,90-7,95 (m, 1 H, H_{arom}); 8,05-8,11 (m, 1 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 21,6; 56,1; 112,9; 121,8; 124,3; 125,2; 126,0; 126,8; 127,7; 128,4; 128,6; 128,8; 129,5; 130,6; 131,3; 131,8; 132,1; 135,0; 135,6; 136,5 (d, J_{CP} = 4,3 Hz); 138,9; 146,3 (d, J_{CP} = 6,8 Hz); 147,3 (d, J_{CP} = 6,6 Hz); 152,4 (d, J_{CP} = 2,5 Hz) ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 555,17222 (M+H)⁺.

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-4-(tert-butyl)-2-methoxybenzo[d]naphtho[1,2-f][1,3,2]dioxaphosphepin.

[0052]



[0053] Eine Lösung von 1-(3-(tert-Butyl)-2-hydroxy-5-methoxyphenyl)naphthalen-2-ol (0,539 g; 1,673 mmol) in Toluol (14 ml) wurde mit Triethylamin (1,550 g; 15,320 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 2,6-Diphenylphenoxy-dichlorphosphin (0,581 g; 1,673 mmol) in Toluol (3 ml) tropfenweise zugegeben. Die

EP 3 031 815 B1

Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde in Dichlormethan (3 ml) aufgenommen, die erhaltene Suspension über Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Ausbeute: 0,836 g (1,401 mmol; 86 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{39}H_{33}O_4P$ = 596,66 g/mol) C 78,58 (78,51); H 5,52 (5,57); P 5,28 (5,19) %.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 148,9 ppm.

1H -NMR (CD_2Cl_2): 16 (s, 9 H); 3,75 (s, 3 H); 6,81 (d, $J_{HH} = 3,2$ Hz, 1 H, H_{arom}); 6,95 (d, $J_{HH} = 3,2$ Hz, 1 H, H_{arom}); 6,98 (d, $J_{HH} = 8,8$ Hz, 1 H, H_{arom}); 7,14-7,19 (m, 6 H, H_{arom}); 7,34-7,42 (m, 3 H, H_{arom}); 7,44-7,49 (m, 4 H, H_{arom}); 7,51-7,56 (m, 2 H); 7,82 (d, $J_{HH} = 8,8$ Hz, 1 H, H_{arom}); 7,92 (m, 1 H, H_{arom}); 7,98 (m, 1 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 31,2 (d, $J_{CP} = 5,7$ Hz); 35,3; 55,9; 114,6 (d, $J_{CP} = 12,3$ Hz); 121,7; 125,3; 125,3; 125,8; 126,1; 126,7; 127,5; 128,4; 128,5; 128,7; 129,3; 130,3; 131,0; 132,1; 132,8; 136,5 (d, $J_{CP} = 3,2$ Hz); 138,8; 141,9 (d, $J_{CP} = 3,8$ Hz); 143,9 (d, $J_{CP} = 3,0$ Hz); 145,9 (d, $J_{CP} = 3,0$ Hz); 147,0 (d, $J_{CP} = 6,0$ Hz); 155,4 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 597,21901 (M+H)⁺.

Arbeitsvorschrift für die Katalyseversuche

[0054] Die Hydroformylierung wurde in einem mit Druckkonstanthaltung, Gasflussmessung, Begasungsrührer und Druckpipette ausgestatteten 200 ml-Autoklaven der Fa. Premex Reactor AG, Lengau, Schweiz, durchgeführt. Zur Minimierung eines Einflusses von Feuchtigkeit und Sauerstoff wurde das als Solvens benutzte Toluol mit Natrium-Ketyl getrocknet und unter Argon destilliert. Als Olefin wurde ein Octengemisch eingesetzt: n-Octene (Oxeno GmbH, Octen- isomerengemisch aus 1-Octen: ~3 %; *cis+trans*-2-Octen: ~49%; *cis+trans*-3-Octen: ~29%; *cis+trans*-Octen-4: ~16%; gerüstisomere Octene: ~3 % wurden mehrere Stunden über Natrium am Rückfluß erhitzt und unter Argon destilliert.

[0055] Für die Versuche wurden im Autoklaven unter Argonatmosphäre folgende Lösungen des Rhodiums in Form von [(acac)Rh(COD)] (acac=Acetylacetonat-Anion; COD=1,5-Cyclooctadien, Umicore) als Katalysatorvorstufe in Toluol eingefüllt: Für Versuche mit 100 ppm-m Rhodium 10 ml einer 4,31 millimolaren, für 40 bzw. 60 ppm-m die gleiche Menge einer entsprechend verdünnten Lösung. Anschließend wurde die entsprechende Menge der in Toluol gelösten Phosphitverbindung (5 Ligandäquivalente pro Rhodium) zugemischt. Durch Zugabe von weiterem Toluol (Die Gesamtmasse an Toluol wurde bestimmt für die GC-Analyse) wurde das Anfangsvolumen der Katalysatorlösung auf 41,0 ml eingestellt. Die jeweils eingebrachte Masse an Toluol wurde bestimmt. Einwaage n-Octene: 10,70 g (95,35 mmol). Der Autoklav wurde bei einem Gesamtgasdruck (Synthesegas: Linde; H_2 (99,999%) : CO (99,997%) = 1:1) von a) 42 bar für einen Enddruck von 50 bar bzw. b) 12 bar für den Enddruck von 20 bar unter Rühren (1500 U/min) auf die jeweils angegebenen Temperaturen aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Synthesegasdruck auf a) 48,5 bar für einen Enddruck von 50 bar bzw. b) 19,5 bar für einen Enddruck von 20 bar erhöht und das Edukt mit einem in der Druckpipette eingestellten Überdruck von ca. 3 bar zugesperrt. Die Reaktion wurde bei konstantem Druck von jeweils 50 bzw. 20 bar (Nachdruckregler der Fa. Bronkhorst, NL) über 4h geführt. Der Autoklav wurde nach Ablauf der Reaktionszeit auf Zimmertemperatur abgekühlt, unter Rühren entspannt und mit Argon gespült. Jeweils 1 ml der Reaktionsmischungen wurden unmittelbar nach Abschalten des Rührers entnommen, mit 5 ml Pentan verdünnt und gaschromatographisch analysiert: HP 5890 Series II plus, PONA, 50 m x 0,2 mm x 0,5 μm . Die quantitative Bestimmung von Restolefin und Aldehyd erfolgte gegen das Lösungsmittel Toluol als internen Standard.

Katalyseergebnisse

[0056] Die Ergebnisse der Katalyseversuche sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst.

Tabelle 1:

Ligand	p (bar)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Ausb. (%)
2	20	120	4	100	5	29
3	20	120	4	100	5	21
4*	20	120	4	100	5	96
10*	20	120	4	100	5	69

* erfindungsgemäße Verbindung
 Olefin: n-Octene (Oxeno GmbH)
 Solvens: Toluol
 Verhältnis Ligand/Rhodium (L/Rh): 5 : 1

[0057] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, konnte mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eine deutlich bessere Ausbeute erzielt werden, als mit den Vergleichsverbindungen **2** und **3**.

Tabelle 2:

Ligand	p (bar)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Ausb. (%)
1	50	120	4	100	5	91
2	50	120	4	100	5	93
4*	50	120	4	100	5	96

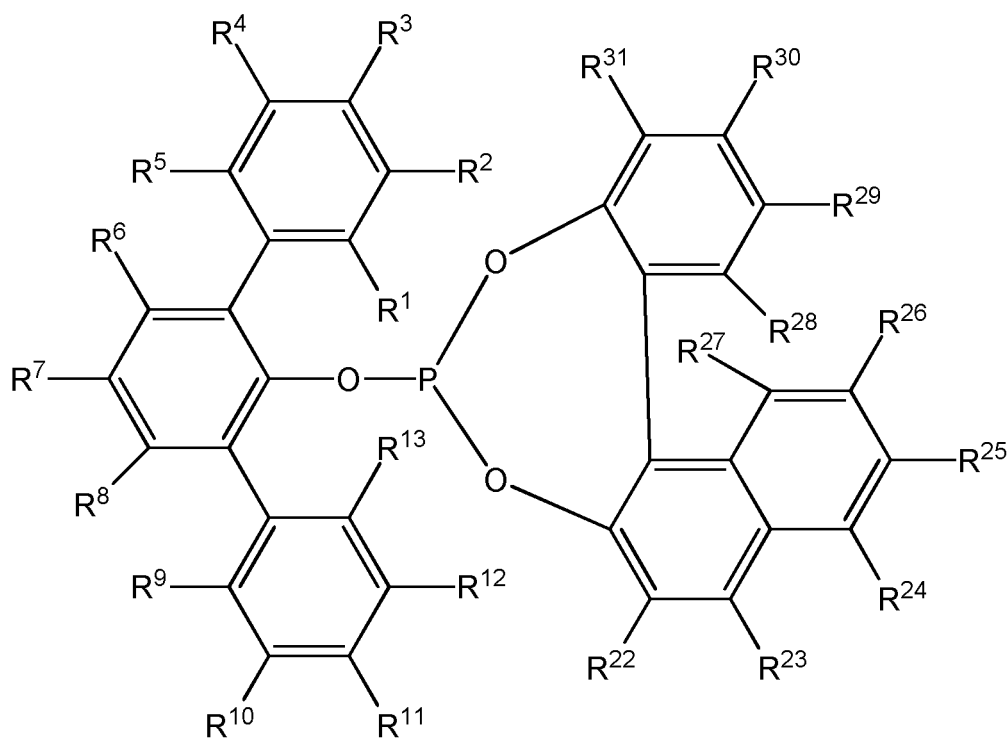
* erfindungsgemäße Verbindung
 Olefin: n-Octene (Oxeno GmbH)
 Solvens: Toluol
 Verhältnis Ligand/Rhodium (L/Rh): 5 : 1

[0058] Auch bei dem erhöhten Druck von 50 bar konnte mit der erfindungsgemäßen Verbindung eine deutlich bessere Ausbeute erzielt werden, als mit den Vergleichsverbindungen **1** und **2**.

[0059] Anhand der oben beschriebenen Versuche konnte gezeigt werden, dass die gestellte Aufgabe durch die erfindungsgemäßen Verbindungen gelöst wird.

Patentansprüche

1. Verbindung, welche die allgemeine Struktur **II** aufweist:



(II)

wobei

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ ausgewählt sind aus:

EP 3 031 815 B1

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl, Halogen, COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂;

R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰, R³¹ ausgewählt sind aus:

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl, Halogen, COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂;

wobei die genannten Alkyl- und Arylgruppen wie folgt substituiert sein können:

substituierte -(C₁-C₁₂)-Alkylgruppen und substituierte -(C₁-C₁₂)-Alkoxygruppen können in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge, einen oder mehrere Substituenten aufweisen; die Substituenten sind unabhängig voneinander ausgewählt unter -(C₃-C₁₂)-Cycloalkyl, -(C₃-C₁₂)-Heterocycloalkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, Fluor, Chlor, Cyano, Formyl, Acyl oder Alkoxy-carbonyl;

substituierte -(C₆-C₂₀)-Arylgruppen und -(C₆-C₂₀)-Aryl-(C₆-C₂₀)-Arylgruppen können, in Abhängigkeit von der Ringgröße, einen oder mehrere Substituenten aufweisen; diese Substituenten sind unabhängig voneinander ausgewählt unter -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -Halogen, -COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl-CON[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H; -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂.

2. Verbindung nach Anspruch 1,

wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ ausgewählt sind aus:

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl.

3. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

wobei R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰, R³¹ ausgewählt sind aus:

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl.

4. Komplex umfassend:

- eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
- ein Metallatom ausgewählt aus: Rh, Ru, Co, Ir.

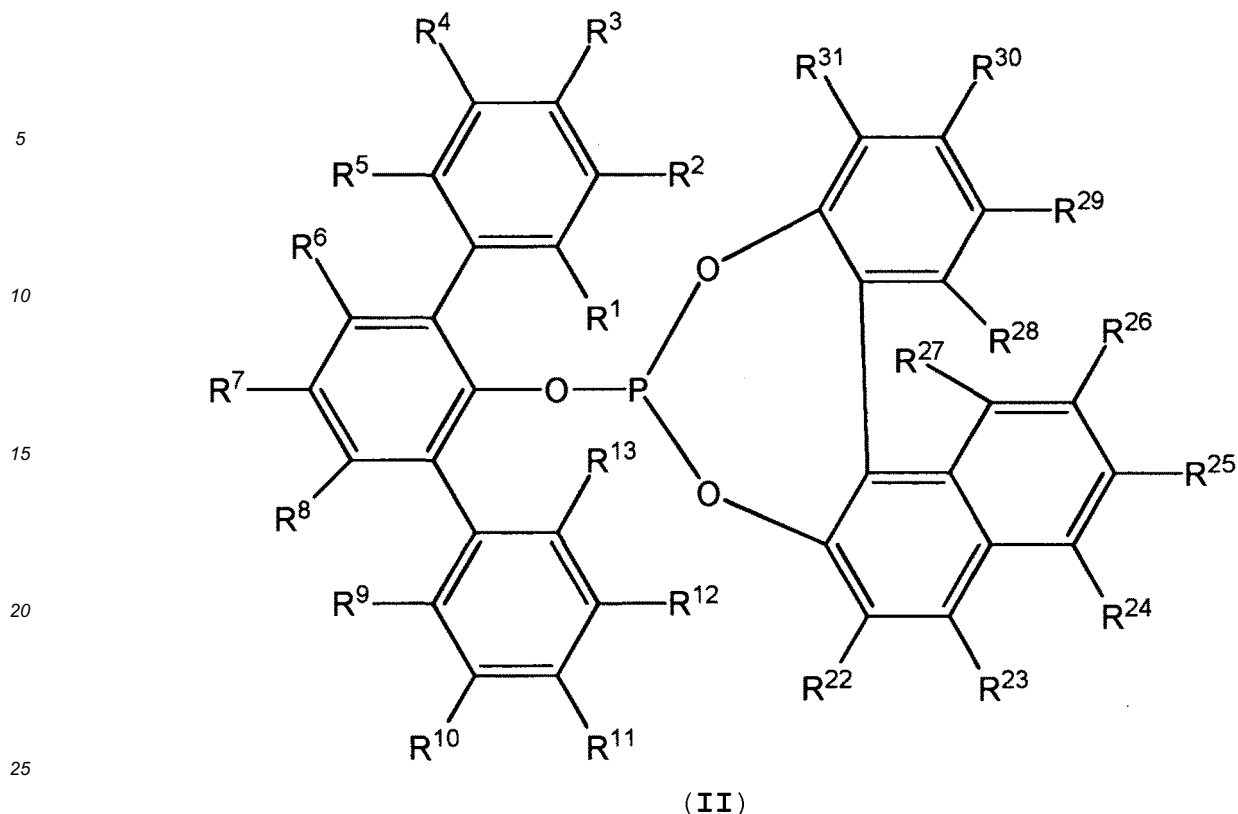
5. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion.

6. Verfahren umfassend die Verfahrensschritte:

- Vorlegen eines Olefins,
- Zugabe eines Komplexes nach Anspruch 4, oder einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und einer Substanz, welche ein Metallatom ausgewählt aus: Rh, Ru, Co, Ir aufweist,
- Zuführen von H₂ und CO,
- Erwärmen des Reaktionsgemisches, wobei das Olefin zu einem Aldehyd umgesetzt wird.

Claims

1. Compound having the general structure II:



where

- 30 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ are selected from:
 -H, -(C₁-C₁₂)-alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-aryl, -(C₆-C₂₀)-aryl, -S-alkyl, -S-aryl, halogen, COO-(C₁-C₁₂)-alkyl, CONH-(C₁-C₁₂)-alkyl, -CO-(C₁-C₁₂)-alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-aryl, -COOH, -OH, -SO₃H, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alkyl]₂;
 R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰, R³¹ are selected from:
 35 -H, -(C₁-C₁₂)-alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-aryl, -(C₆-C₂₀)-aryl, -S-alkyl, -S-aryl, halogen, COO-(C₁-C₁₂)-alkyl, CONH-(C₁-C₁₂)-alkyl, -CO-(C₁-C₁₂)-alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-aryl, -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alkyl]₂;
 where the alkyl and aryl groups mentioned may be substituted as follows:

- 40 substituted -(C₁-C₁₂)-alkyl groups and substituted -(C₁-C₁₂)-alkoxy groups may have one or more substituents depending on their chain length; the substituents are mutually independently selected from -(C₃-C₁₂)-cycloalkyl, -(C₃-C₁₂)-heterocycloalkyl, -(C₆-C₂₀)-aryl, fluorine, chlorine, cyano, formyl, acyl or alkoxy carbonyl;
 substituted -(C₆-C₂₀)-aryl groups and -(C₆-C₂₀)-aryl-(C₆-C₂₀)-aryl groups may have one or more substituents depending on their ring size; these substituents are mutually independently selected from -H,
 45 -(C₁-C₁₂)-alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-aryl, -(C₆-C₂₀)-aryl, halogen, -COO-(C₁-C₁₂)-alkyl, -CONH-(C₁-C₁₂)-alkyl, -(C₆-C₂₀)-aryl-CON[(C₁-C₁₂)-alkyl]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-aryl, -COOH, -OH, -SO₃H; -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alkyl]₂.

- 50 **2.** Compound according to Claim 1,
 where R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ are selected from:
 -H, -(C₁-C₁₂)-alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-aryl.
- 55 **3.** Compound according to either of Claims 1 and 2, where R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰, R³¹ are selected from:
 -H, -(C₁-C₁₂)-alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-aryl.
- 4.** Complex comprising:

- a compound according to any of Claims 1 to 3,
- a metal atom selected from: Rh, Ru, Co, Ir.

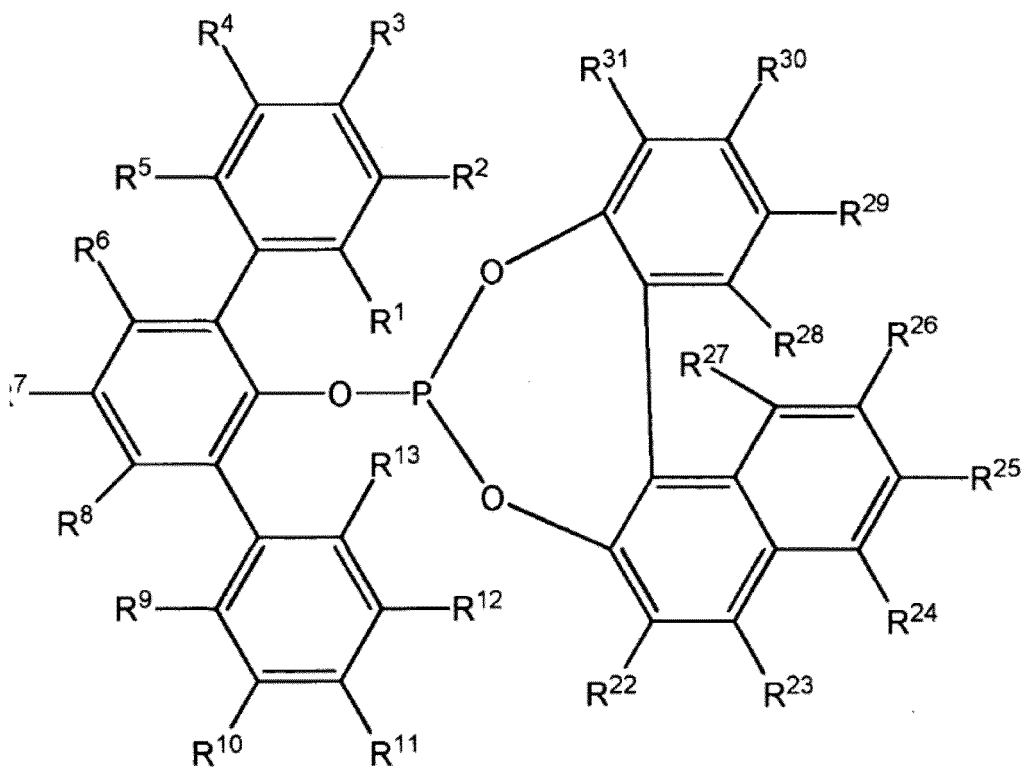
5. Use of a compound according to any of Claims 1 to 3, for catalyzing a hydroformylation reaction.

6. Process comprising the following process steps:

- a) initially charging an olefin,
- b) adding a complex according to Claim 4, or a compound according to any of Claims 1 to 3 and a substance having a metal atom selected from: Rh, Ru, Co, Ir,
- c) feeding in H₂ and CO,
- d) heating the reaction mixture, with conversion of the olefin to an aldehyde.

Revendications

1. Composé qui présente la structure générale II :



(II)

dans laquelle R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ sont choisis parmi :

-H, -(C₁-C₁₂)-alkyle, -O-(C₁-C₁₂)-alkyle, -O-(C₆-C₂₀)-aryle, -(C₆-C₂₀)-aryle, -S-alkyle, -S-aryle, halogène, COO-(C₁-C₁₂)-alkyle, CONH-(C₁-C₁₂)-alkyle, -CO-(C₁-C₁₂)-alkyle, -CO-(C₆-C₂₀)-aryle, -COOH, -OH, -SO₃H, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alkyle]₂ ;

R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰, R³¹ sont choisis parmi :

-H, -(C₁-C₁₂)-alkyle, -O-(C₁-C₁₂)-alkyle, -O-(C₆-C₂₀)-aryle, -(C₆-C₂₀)-aryle, -S-alkyle, -S-aryle, halogène, COO-(C₁-C₁₂)-alkyle, CONH-(C₁-C₁₂)-alkyle, -CO-(C₁-C₁₂)-alkyle, -CO-(C₆-C₂₀)-aryle, -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alkyle]₂ ;

les groupes alkyle et aryle mentionnés pouvant être substitués comme suit :

EP 3 031 815 B1

les groupes $-(C_1-C_{12})$ -alkyle substitués et les groupes $-(C_1-C_{12})$ -alcoxy substitués peuvent présenter, en fonction de leur longueur de chaîne, un ou plusieurs substituants ; les substituants sont choisis, indépendamment les uns des autres, parmi $-(C_3-C_{12})$ -cycloalkyle, $-(C_3-C_{12})$ -hétérocycloalkyle, $-(C_6-C_{20})$ -aryle, fluor, chlore, cyano, formyle, acyle ou alcoxycarbonyle ;

les groupes $-(C_6-C_{20})$ -aryle substitués et les groupes $-(C_6-C_{20})$ -aryl- $-(C_6-C_{20})$ -aryle substitués peuvent présenter, en fonction de leur dimension de cycle, un ou plusieurs substituants ; ces substituants sont choisis, indépendamment les uns des autres, parmi -H, $-(C_1-C_{12})$ -alkyle, $-O-(C_1-C_{12})$ -alkyle, $-O-(C_6-C_{20})$ -aryle, $-(C_6-C_{20})$ -aryle, -halogène, $-COO-(C_1-C_{12})$ -alkyle, $-CONH-(C_1-C_{12})$ -alkyle, $-(C_6-C_{20})$ -aryl- $CON[(C_1-C_{12})$ -alkyle] $_2$, $-CO-(C_1-C_{12})$ -alkyle, $-CO-(C_6-C_{20})$ -aryle, -COOH, -OH, $-SO_3H$, $-SO_3Na$, $-NO_2$, -CN, $-NH_2$, $-N[(C_1-C_{12})$ -alkyle] $_2$.

2. Composé selon la revendication 1, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} étant choisis parmi : -H, $-(C_1-C_{12})$ -alkyle, $-O-(C_1-C_{12})$ -alkyle, $-O-(C_6-C_{20})$ -aryle.

3. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} étant choisis parmi : -H, $-(C_1-C_{12})$ -alkyle, $-O-(C_1-C_{12})$ -alkyle, $-O-(C_6-C_{20})$ -aryle.

4. Complexe, comprenant :

- un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
- un atome métallique choisi parmi : Rh, Ru, Co, Ir.

5. Utilisation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 pour la catalyse d'une réaction d'hydroformylation.

6. Procédé comprenant les étapes de procédé :

- disposition préalable d'une oléfine,
- addition d'un complexe selon la revendication 4 ou d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et d'une substance qui présente un atome métallique choisi parmi : Rh, Ru, Co, Ir,
- introduction de H_2 et de CO,
- chauffage du mélange réactionnel, l'oléfine étant transformée en aldéhyde.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0155508 B1 [0004]
- WO 8503702 A [0005]
- DE 102013203865 [0041]
- DE 102013203867 [0041]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **B. CORNILS ; W. A. HERRMANN.** Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. VCH, 1996, vol. 1, 2 [0002]
- **R. FRANKE ; D. SELENT ; A. BÖRNER.** Applied Hydroformylation. *Chem. Rev.*, 2012 [0002]
- **HUGO TRICAS et al.** Bulky monophosphite ligands for ethene hydroformylation. *JOURNAL OF CATALYSIS*, 10. Januar 2013, vol. 298, 198-205 [0006]
- **R. FRANKE ; D. SELENT ; A. BÖRNER.** Applied Hydroformylation. *Chem. Rev.*, 2012, 5688 [0028]
- General Method for the Preparation of a P-Modified Rh precatalyst. **P. W. N. M. VAN LEEUWEN.** Rhodium Catalyzed Hydroformylation. Kluwer, 2000 [0028]
- **K.D. WIESE ; D. OBST.** Top. Organomet. Chem. 2006. Springer Verlag, 2006, vol. 18, 1-13 [0028]
- **W. L. F. ARMAREGO ; CHRISTINA CHAI.** Purification of Laboratory Chemicals. Butterworth Heine-
mann (Elsevier), 2009 [0040]
- **ROBIN K. HARRIS ; EDWIN D. BECKER ; SONIA M. CABRAL DE MENEZES ; ROBIN GOODFELLOW ; PIERRE GRANGER.** *Pure Appl. Chem.*, 2001, vol. 73, 1795-1818 [0040]
- **ROBIN K. HARRIS ; EDWIN D. BECKER ; SONIA M. CABRAL DE MENEZES ; PIERRE GRANGER ; ROY E. HOFFMAN ; KURT W. ZILM.** *Pure Appl. Chem.*, 2008, vol. 80, 59-84 [0040]
- **PAUL C.J. KAMER ; PIET W.N.M. VAN LEEUWEN.** Phosphorous(III) Ligands in Homogeneous Catalysis - Design and Synthesis. John Wiley and Sons, 2012 [0042]